

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-032306

(43)Date of publication of application : 19.02.1985

(51)Int.Cl. H01F 1/04
C22C 38/00

(21)Application number : 58-140590 (71)Applicant : SUMITOMO SPECIAL
METALS CO LTD

(22)Date of filing : 02.08.1983 (72)Inventor : FUJIMURA SETSUO
SAGAWA MASATO
MATSUURA YUTAKA
YAMAMOTO HITOSHI
TOGAWA MASAO

(54) PERMANENT MAGNET

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a remarkable improvement on an iHc while maintaining a high (BH) max in FeBr and FeBRM by a method wherein one or more kinds of Dy, Tb, Gd, Ho, Er, Tm and Yb are contained as R1, wherein heavy rare earth constitutes as a main ingredient as a part of R, in FeBR and FeBRM magnet consisting mainly of light rare-earth such as Nd and Pr as R.

CONSTITUTION: When the sum of rare-earth element R1 and light rare-earth element R2 is worked out as R in FeBR, a magnetic anisotropic sintered permanent magnet consisting in atomic percentage of 0.05W5% R1, 12.5W20% R, 4W20% B, and the remainder Fe. However, one or more kinds of Dy, Tb, Gd, Ho, Er, Tm and Yb are to be included in R1, the total of Nd and Pr is to be 80% or more in R2, and the remainder is to be consisted of one or more kinds of rare-earth element containing Y other than R1. Also, when the sum of R1 and R2 is worked out as R in FeBRM, a magnetic anisotropic sintered magnet, consisting in atomic percentage of 0.05W5% in R1, 12.5W20% in R, 4W20% in B, one or more kinds of added elements M below the prescribed percentage (however, when two or more kinds of added element are contained, M total quantity is less than the atomic percentage of the added element having maximum value) and the remainder of Fe, is used. However, R1 and R2 are the same as above.

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-32306

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)2月19日

H 01 F 1/04
C 22 C 38/007354-5E
7147-4K

審査請求 未請求 発明の数 2 (全12頁)

⑮ 発明の名称 永久磁石

⑯ 特 願 昭58-140590

⑰ 出 願 昭58(1983)8月2日

⑱ 発 明 者 藤 村 節 夫 大阪府三島郡島本町江川2丁目15-17 住友特殊金属株式会社山崎製作所内
 ⑱ 発 明 者 佐 川 眞 人 大阪府三島郡島本町江川2丁目15-17 住友特殊金属株式会社山崎製作所内
 ⑱ 発 明 者 松 浦 裕 大阪府三島郡島本町江川2丁目15-17 住友特殊金属株式会社山崎製作所内
 ⑱ 発 明 者 山 本 日 登 志 大阪府三島郡島本町江川2丁目15-17 住友特殊金属株式会社山崎製作所内
 ⑲ 出 願 人 住友特殊金属株式会社 大阪市東区北浜5丁目22番地
 ⑳ 代 理 人 弁理士 加藤 朝道
 最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

永久磁石

2. 特許請求の範囲

(1) 下記 R_1 と下記 R_2 の和を R (希土類元素)としたとき、原子百分比で R_1 0.05~5%、 R 12.5~20%、 B 4~20%、残部 Fe から成る磁気異方性焼結永久磁石;

但し、 R_1 は Dy 、 Tb 、 Gd 、 Ho 、 Er 、 Tm 、 Yb の内一種以上、 R_2 は Nd と Pr の合計が80%以上で、残りが R_1 以外の Y を包含する希土類元素の少なくとも一種。

(2) 下記 R_1 と下記 R_2 の和を R (希土類元素)としたとき、原子百分比で R_1 0.05~5%、 R 12.5~20%、 B 4~20%、下記の所定%以下の添加元素 M の一種以上(但し、 M として二種以上の前記添加元素を含む場合は、 M 含量は当該添加元素のうち最大値を有するものの原子百分比以下)、及び残部 Fe から成る磁気異方性焼結永久磁石;

但し、 R_1 は Dy 、 Tb 、 Gd 、 Ho 、 Er 、 Tm 、 Yb の内一

種以上、 R_2 は Nd と Pr の合計が80%以上で、残りが R_1 以外の Y を包含する希土類元素の少なくとも一種であり、添加元素 M は下記の通り:

Ti	3 %	Zr	3.3 %
Hf	3.3 %	Cr	4.6 %
Mn	5 %	Ni	6 %
Ta	7 %	Ge	3.5 %
Sn	1.5 %	Sb	1 %
Bi	5 %	Mo	5.2 %
Nb	6 %	Al	5 %
V	5.5 %	W	5 %

3. 発明の詳細な説明

本発明は高価で資源希少なコバルトを全く使用しない、希土類・鉄系高性能永久磁石材料に関する。

永久磁石材料は一般家庭の各種電気製品から、自動車や通信器部品、大型コンピュータの周辺端末機まで、幅広い分野で使われるきわめて重要な電気・電子材料の一つである。近年の電気、電子機器の高性能化・小型化の要求にともない、永久

磁石材料もまた性能化が求められている。

現在の代表的な永久磁石材料はアルニコ、ハードフェライトおよび希土類コバルト磁石である。最近のコバルトの原料事情の不安定化にともない、コバルトを20~30重量%含むアルニコ磁石の需要は減り、鉄の酸化物を主成分とする安価なハードフェライトが磁石材料の主流を占めるようになった。一方、希土類コバルト磁石は最大エネルギー積20MGOe以上を有する高性能磁石であるが、コバルトを50~65重量%も含むうえ、希土類鉱石中にあまり含まれていないSmを多量に使用するため高価である。しかし、他の磁石に比べて、磁気特性が格段に高いため、主として小型で、付加価値の高い磁気回路に多く使われるようになった。

希土類コバルト磁石のような高性能磁石がもっと広い分野で安価に、かつ多量に使われるようになるためには、高価なコバルトを含まず、かつ希土類金属として、鉱石中に多量に含まれているネオジムやプラセオジウムのような軽希土類元素を

中心成分とすることが必要である。

このような希土類コバルト磁石に代る永久磁石材料の試みは、まず希土類・鉄二元系化合物についてなされた。

希土類・鉄系化合物は希土類コバルト系化合物と比べて存在する化合物の種類が少なく、また一般的にキュリー点も低い。そのため、希土類コバルト化合物の磁石化に用いられている鋳造法や粉末冶金的手法では、希土類鉄系化合物においては、従来いかなる方法も成功していない。

クラーク(A. E. Clark)はスパッタしたアモルファス $TbFe_2$ が4.2°Kで30 kOeの高い保磁力(Hc)を有することを見出し、300~350°Cで熱処理することによって室温でHc=3.4kOe、最大エネルギー積 $(BH)_{max} = 7MGOe$ を示すことを示した(Appl. Phys. Lett. 23(11), 1973, 842-845)。

クロート(J. J. Croat)等はNd, Prの軽希土類元素を用いたNdFe及びPrFeの超急冷リボンがHc=7.6 kOeを示すことを報告している。しかし、Br

は5kG以下で $(BH)_{max}$ は3~4 MGOeを示すにすぎない(Appl. Phys. Lett. 37, 1980, 1038, J. Appl. Phys. 53, (3) 1982, 2404-2406)。

このように、予め作成したアモルファスを熱処理する方法と超急冷法の二つが、希土類・鉄系磁石を得る最も有望な手段として知られていた。

しかし、これらの方法で得られる材料はいずれも薄膜又は線帯であり、スピーカやモータなどの一般の磁気回路に用いられる磁石材料ではない。

さらにターン(N. C. Koon)等はLaを加えることによって重希土類元素を含有したFeB系合金の超急冷リボンを得て、 $(Fe_{0.92}B_{0.08})_{0.9}Th_{0.09}La_{0.09}$ の組成のリボンを熱処理することにより、Hc = 8kOeに達することを見出した(Br = 5 kG, Appl. Phys. Lett. 39 (10), 1981, 840-842)。

カバコフ(L. Khabacoff)等は、FeB系合金でアモルファス化が容易になることに注目し、

$(Fe_{0.98}B_{0.02})_{1-x}Pr_x$ ($x = 0 \sim 0.3$ 原子比)の組成の超急冷リボンを作成したが、室温でのHcは数Oe

のレベルのものしか得られなかった(J. Appl. Phys. 53 (3) 1982, 2265~2267)。

これらのスパッタリングによるアモルファス薄膜及び超急冷リボンから得られる磁石は、薄く、寸法的な制約を受け、それ自体として一般の磁気回路に使用可能な実用永久磁石ではない。即ち、従来のフェライトや希土類コバルト磁石のような任意の形状・寸法を有するバルク永久磁石体を得ることができない。また、スパッタ薄膜及び超急冷リボンはいずれも本質上等方性であり、室温での磁石特性は低く、これらから高性能の磁気異方性永久磁石を得ることは、事実上不可能である。

最近、永久磁石はますます過酷な環境—たとえば、磁石の腐蝕化にともなう強い反磁界、コイルや他の磁石によって加えられる強い逆磁界、これらに加えて機器の高速化、高負荷化により高温度の環境—にさらされることが多くなり、多くの用途において、特性安定化のために、一層の高保磁力化が必要とされる。(一般に永久磁石の iH_c は

温度上昇にともない低下する。そのため室温における iH_c が小さければ、永久磁石が高温度に露されると減磁が起こる。しかし、室温における iH_c が十分高ければ実質的にこのような減磁は起こらない。)

フェライトや希土類コバルト磁石では、高保磁力化を図るため、添加元素や異なる組成系を利用しているが、その場合一般に飽和磁化が低下し、 $(BH)_{max}$ も低い。

本発明はかかる従来法の欠点を解消した新規な永久磁石ないし磁性材料を提供することを基本的目的とする。

かかる観点より、本発明者等は先に R-Fe 二元系をベースとして、キュリー点が高く、且つ窄温付近で安定な化合物磁石を作ること为目标とし、多数の系を調べた結果、特に FeBR 系化合物及び FeBRM 系化合物が磁石化に最適であることを見出した(特願昭 57-145072、特願昭 57-200204)。

ここで R とは Y を包含する希土類元素の内、少なくとも一種以上を示し、特に Nd、Pr の軽希土類

めることを具体的目的とする。

本発明によれば、R として Nd や Pr などの軽希土類を中心とした FeBR 及び FeBRM 系磁石に、R の一部として重希土類を中心とした R_1 として Dy、Tb、Gd、Ho、Er、Tm、Yb の少なくとも一種を含有することによって、FeBR 系、FeBRM 系において高い $(BH)_{max}$ を保有したまま iH_c を飛躍的に向上せしめた。

即ち、本発明による永久磁石は次の通りである。

FeBR 系において、下記希土類元素 R_1 と軽希土類元素 R_2 の和を R としたとき、原子百分比で R_1 0.05~5%、R 12.5~20%、B 4~20%、残部 Fe より成る磁気異方性焼結永久磁石；

但し R_1 は Dy、Tb、Gd、Ho、Er、Tm、Yb の内一種以上、 R_2 は Nd と Pr の合計が 80% 以上で残りが R_1 以外の Y を包含する希土類元素の少くとも一種。

FeBRM 系において下記 R_1 と R_2 の和を R としたとき、原子百分比で R_1 0.05~5%、R 12.5~20%、B 4~20%、下記の所定% 以下の添加元素 M の一

特開昭 60- 32306 (3)

元素が望ましい。B はホウ素を示す。M は Ti、Zr、Hf、Cr、Mn、Ni、Ta、Ge、Sn、Sb、Bi、Mo、Nb、Al、V、W の内から選ばれた一種以上を示す。

この FeBR 系磁石は実用に十分な 300 °C 以上のキュリー点を有し、且つ、R-Fe 二元系では従来成功していなかったフェライトや希土類コバルトと同じ粉末冶金的手法によって得られる。

また R として Nd や Pr などの資源的に豊富な軽希土類元素を中心組成とし、高価な Co や Sm を必ずしも含有せず、従来の希土類コバルト磁石の最高特性 $(BH)_{max}=31\text{MGOe}$ をも大幅に越える $(BH)_{max}$ 36MGOe 以上もの特性を有する。

さらに、本発明者等はこれら FeBR 系、FeBRM 系化合物磁石が従来のアモルファス薄膜や超急降リボンとはまったく異なる結晶性の X 線回折パターンを示し、新規な正方晶系結晶構造を主相として有することを見出した(特願昭 58-34876)。

本発明はさらに、前述の FeBR 及び FeBRM 系磁石において得られる同等又はそれ以上の最大エネルギー積 $(BH)_{max}$ を保有したまま iH_c を向上せし

種以上(但し、M として二種以上の前記添加元素を含む場合は、M 含量は当該添加元素のうち最大値を有するものの原子百分比以下)、及び残部 Fe より成る磁気異方性焼結磁石；

但し R_1 は Dy、Tb、Gd、Ho、Er、Tm、Yb の内一種以上、 R_2 は Nd と Pr の合計が 80% 以上で、残りが R_1 以外の Y を包含する希土類元素の少くとも一種であり、添加元素 M は下記の通り：

Ti	3 %	Zr	3.3 %
Hf	3.3 %	Cr	4.5 %
Mn	5 %	Ni	6 %
Ta	7 %	Ge	3.5 %
Sn	1.5 %	Sb	1 %
Bi	5 %	Mo	5.2 %
Nb	9 %	Al	5 %
V	5.5 %	W	5 %

また、最終製品中に含有される代表的な不純物の許容限度は下記の数値以下とする：

Cu	2 %	C	2 %
P	2 %	Ca	4 %

Mg 4%, O 2%,
Si 5%, S 2%, 但し、

不純物の合計は5%以下とする。

これらの不純物は原料または製造工程中に混入することが予想されるが、上記限界量以上になると特性が低下する。これらの内、Siはキュリー点を上げ、また耐食性を向上させる効果を有するが、5%を超えるとiHcが低下する。Ca, MgはR原料中に多く含まれることがあり、またiHcを増す効果も有するが、製品の耐食性を低下させるため多量に含有するのは望ましくない。

上記組成による永久磁石は、最大エネルギー積(BH)_{max} 20MGOe以上を有したまま、保磁力iHc 10 kOe以上を有する高性能磁石が得られる。

以下に本発明をさらに詳述する。

FeBR系磁石は前述の通り高い(BH)_{max}を有するが、iHcは従来の高性能磁石の代表であるSm₂Co₁₇型磁石と同等程度(5~10kOe)であった。

これは強い減磁界を受けたり、温度が上昇することによって減磁されやすいこと、即ち安定性が

良くないことを示している。磁石のiHcは一般に温度上昇と共に低下する。例えば前述の30MGOe級のSm₂Co₁₇型磁石やFeBR系磁石では100℃ではおよそ5kOe程度の値しか保有しない。(表4)

電算機用磁気ディスクアクチュエータや自動車用モータ等では強い減磁界や温度上昇があるため、このようなiHcでは使用できない。高温においても尚一時的安定性を得るためには室温付近でのiHcの値をもっと大きくする必要がある。

また、室温付近においても、磁石の時間経過による劣化(経時変化)や衝撃や接触などの物理的な擾乱に対しても一般的にiHcが高い方が安定であることがよく知られている。

以上のことから、本発明者等はFeBR成分系を中心に更に詳しい検討を行った結果、希土類元素中のDy, Tb, Gd, Ho, Er, Tm, Ybの一種以上と、NdやPrなどの軽希土類元素等を組み合わせることによって、従来FeBR系磁石では得られなかった高い保磁力を得ることができた。

更に、本発明による成分系では、iHcの増大の

みならず、減磁曲線の角形性の改善、即ち(BH)_{max}の一層増大の効果をも具備することが判った。

なお本発明者等はFeBR系磁石のiHcを増大させるために様々な検討を行った結果、以下の方法が有効であることを既に知った。即ち、

- (1) R又はBの含有量を多くする。
- (2) 添加元素Mを加える。(FeBRM系磁石)

しかしながら、R又はBの含有量を増加する方法は、各々iHcを増大するが、含有量が多くなるにつれてBrが低下し、その結果(BH)_{max}の値も低くなる。

また、添加元素MもiHc増大の効果を有するが、添加量の増加につれて(BH)_{max}が低下し飛躍的な改善効果には繋がらない。

本発明の永久磁石においては、重希土類元素R₁の含有と、R₂としてNd, Prを主体することと、さらにR, Bの所定範囲内の組成とに基づき、特に、時効処理を施した場合のiHcの増大が顕著である。即ち、上記特定の組成の合金からなる磁気異

方性焼結体に時効処理を施すと、Brの値を損ねることなくiHcを増大させ、さらに減磁曲線の角形性改善の効果もあり、(BH)_{max}は同等かまたはそれ以上となり、その効果は顕著である。なお、R, Bの範囲と、(Nd+Pr)の量を規定することにより、時効処理前においてもiHc約10kOe以上が達成され、R内におけるR₁の所定の含有により時効処理の効果がさらに著しく付加される。

即ち、本発明によれば(BH)_{max} 20MGOe以上を保有したまま、iHc 10kOe以上で示される十分な安定性を兼ね備え、従来の高性能磁石よりも広範な用途に適用し得る高性能磁石を提供する。

(BH)_{max}, iHcの最大値は各々38.4 MGOe(後述表3, No.10), 20 kOe以上(表2, No.8, 表3, No.14, 22, 23)を示した(ここで、Ho 20kOe以上とは、通常の電磁石タイプの減磁特性試験器では、測定できなかったためである)。

本発明の永久磁石に用いるRは、R₁とR₂の和より成るが、RとしてYを包含し、Nd, Pr, La, Co, Tb, Dy, Ho, Er, Eu, Sm, Gd, Pa, Tm, Yb,

Luの希土類元素である。そのうち R_1 はDy, Tb, Gd, Ho, Er, Tm, Ybの七種のうち少なくとも一種を用い、 R_2 は上記七種以外の希土類元素を示し、特に軽希土類の内NdとPrの合計を80%以上包含するものを用いる。

これらRは純希土類元素でなくてもよく、工業上入手可能な範囲で製造上不可避な不純物(他の希土類元素Ca, Mg, Fe, Ti, O, N等)を含有するもので差支えない。

B(ホウ素)としては、純ボロン又はフェロボロンを用いることができ、不純物としてAl, Si, C等を含むものも用いることができる。

本発明の永久磁石は、既述のRを R_1 と R_2 の合計として原子百分比で R_1 0.05~5%, R 12.5~20%, B 4~20%, 残部Feの組成において保磁力 iH_c 約 10 kOe以上、残留磁束密度Br 8kG以上、最大エネルギー積 $(BH)_{max}$ 20MGOe以上の高保磁力・高エネルギー積を示す。

R_1 0.2~3%, R 13~18%, B 5~11%, 残部Feの組成は最大エネルギー積 $(BH)_{max}$ 30MGOe以上

を示し、好ましい範囲である。

また、 R_1 としてはDy, Tbが特に望ましい。

Rの量を12.5%以上としたのは、Rがこの量よりも少なくなると本系合金化合物中にFeが析出して保磁力が急激に低下するためである。Rの上限を20%としたのは、20%以上でも保磁力は10 kOe以上の大きい値を示すがBrが低下して $(BH)_{max}$ 20MGOe以上に必要なBrが得られなくなるからである。

R_1 の量は上述Rに置換することによって捉えられる。 R_1 量は表2, No.2に示すように僅か0.1%の置換でも H_c が増加しており、さらに減磁曲線の角形性も改善され $(BH)_{max}$ が増加していることが判る。 R_1 量の下限値は iH_c 増加の効果と $(BH)_{max}$ 増大の効果とを考慮して0.05%以上とする(第2図参照)。 R_1 量が増加するにつれて、 iH_c は上昇していき(表2, No.2~8)、 $(BH)_{max}$ は0.4%をピークとしてわずかな減少するが、例えば3%の置換でも $(BH)_{max}$ は30 MGOe以上を示している(第2図参照)。

安定性が特に要求される用途には iH_c が高いほど、すなわち R_1 を多く含有する方が有利であるが、しかし R_1 を構成する元素は希土類磁石中にもわずかしこ含まれておらず、大変高価である。従ってその上限は5%とする。B量は、4%以下になると iH_c が10 kOe以下になる。またB量の増加もR量の増加と同じく iH_c を増加させるが、Brが低下していく。 $(BH)_{max}$ 20MGOe以上であるためにはB 20%以下が必要である。

添加元素Mは iH_c を増し、減磁曲線の角形性を増す効果があるが、一方その添加量が増すに従い、Brが低下していくため、 $(BH)_{max}$ 20MGOe以上を有するにはBr 8kG以上が必要であり、添加量の各々の上限は先述の値以下と定められる。2種以上のMを添加する場合のM合計の上限は、実際に添加された当該M元素の各上限値のうち最大値を有するものの値以下となる。例えばTi, Ni, Nbを添加した場合には、Nbの8%以下となる。Mとしては、V, Nb, Ta, Mo, W, Cr, Alが好ましい。

本発明の永久磁石は焼結体として得られ、その

平均結晶粒径は、FeBR系において1~80 μ m、FeBRN系において1~90 μ mの範囲にあることが重要である。焼結は800~1200℃の温度で行うことができる。時効処理は焼結後350℃以上当該焼結温度以下、好ましくは450~800℃で行うことができる。焼結に供する合金粉末は0.3~80 μ m(好ましくは1~40 μ m、特に好ましくは2~20 μ m)の平均粒径のものが適当である。これらの焼結条件等については、すでに何一出願人の出願に係る特開昭59-88972号、58-80038号に開示されている。

以下本発明の態様及び効果について実施例に従って説明する。試料はつぎの工程によって作成した。

(1) 合金を高周波溶解し、水冷銅鈴型に铸造、出発原料はFeとして純度99.8%の電解鉄、Bとしてフェロボロン合金(18.38% B, 5.32% Al, 0.74% Si, 0.03% C, 残部Fe)、Rとして純度99.7%以上(不純物は主として他の希土類金属)を使用。

(2) 粉碎 スタンプミルにより35メッシュルーまでに粗粉碎し、次いでボールミルにより3時間微粉碎(3~10 μ m)。

(3) 磁界(10 kOe)中配向・成形(1.5 t/cm²にて加圧)。

(4) 焼結 1000~1200℃ 1時間Ar中、焼結後放冷

得られた試料を加工研磨後、電磁石型の磁石特性試験によって磁石特性を調べた。

実施例 1.

Rとして、Ndと他の希土類元素とを組合わせた合金を作り、上記の工程により磁石化した。結果を表1に示す。希土類元素Rの中でも、No.8~9に示すようにGd, Ho, Er, Yb等、iHc改善に特に顕著な効果を有する元素が存在することが判った。なお、No.*1~*5は比較例を示す。

実施例 2

Nd, Prを中心とした軽希土類元素に、実施例1で挙げた希土類の種類及び含有量をもっと広汎に選び、前述の方法で磁石化した。さらに、一層の

No.*1)に比べてiHcが十分高くなっている様子が判る。

第4図には本発明によって得られたFe-8B-13.5Nd-1.5Dy(表2, No.7)の20℃及び100℃のB-H 減磁曲線を示す。

第1図の30 MG0e級希土類コバルト磁石の減磁曲線と比較すると第4図の本発明合金の場合は第2象限においてB-Hカーブは100℃でもほぼ直線のまま推移している。これは、B-Hカーブがパーミアンス係数(B/H) = 1付近で屈折している第1図の希土類コバルト磁石の例に比べて、20℃においても、100℃においても外磁からの減磁界等に対してより安定であることを示す。

さらにこの2種類の磁石の安定性を具体的に比較するため、パーミアンス係数(B/H)が0.5, 2, 4付近の試料を作成して、着磁後大気中で100℃1時間の条件で暴露テストを行ない、室温に戻して減磁確率を測定した。結果を第5図に示す。

本発明磁石は従来磁石と比較して十分な安定性を有することが示される。

iHc増大効果を持たせるため、600~700℃×2時間、Ar中において熱処理を施した。結果を表2に示す。

表2、No.*1は希土類としてNdだけを附いた比較例である。No.2~9はDyをNdに置換していった場合を示す。Dy量の増加に伴ないiHcは次第に増大してゆくが(BH)_{max}は0.4% Dyのあたりで最高値を示す(第2図参照)。

第2図(横軸log スケール)によれば、Dyは0.05%から効果を示し始め、0.1%, 0.3%と増大に伴いiHcへの効果を増す。Gd(No.10), Ho(No.9), Tb(No.11), Er(No.12), Yb(No.13)等も同様の効果を有するが、Dy, TbはHc増大に効果が特に顕著である。R₁の内、Dy, Tb以外の元素も10 kOeを十分に超えるiHcを有し、高い(BH)_{max}を有する。(BH)_{max} ≥ 30 MG0e級で、これほどの高いiHcを有する磁石材料はこれまでにない。

第3図に典型的なiHcを有する3% Dy(表2, No.8)の減磁曲線を示す。Fe-B-Nd系の例(表2,

一般に磁石を高温に暴露してその減磁の様子を調べる方法は、室温での安定性(経時変化)の加速テストの一方法としても知られており、この結果より、本発明磁石は室温でも十分な安定性を有していることが予想される。

実施例 3.

添加元素Xとして、純度99%のTi, Mo, Bi, Mn, Sb, Ni, Ta, Sn, Ge, 98%のW, 99.9%のAl, 85%のHf, またVとして81.2%のVを含むフェロバナジウム、Nbとして67.6%のNbを含むフェロニオブ、Crとして61.8%のCrを含むフェロクロムおよびZrとして75.5%のZrを含むフェロジルコニウムを使用した。

これらを前記と同様の方法で合金化し、さらに500~700℃で時効処理を行なった。結果を表3に示す。

FeBR系に添加元素Xを加えたFeBRX系合金についても、本発明は十分にiHc増大の効果を持つことが確かめられる(例えば、表3、No.15と28、No.18と30、No.13と31とを比較)。

表 1

No.	組 成	iHc(kOe)	Br(kG)	(BH) _{max} (MGOe)
* 1	Fe-8B-15Nd	7.3	12.1	32.1
* 2	Fe-8B-14Nd-2Y	8.8	11.9	31.8
* 3	Fe-8B-10.5Nd-4.5Ce	5.7	10.7	22.4
* 4	Fe-8B-10.5Nd-4.5Pr	8.9	11.4	26.9
* 5	Fe-8B-14Nd-1Sa	5.4	12.3	27.0
6	Fe-8B-10.5Nd-4.5Yb	10.4	11.7	27.4
7	Fe-8B-10.5Nd-4.5Er	9.8	10.8	25.8
8	Fe-8B-10.5Nd-4.5Gd	11.4	10.3	25.0
9	Fe-8B-10.5Nd-4.5Ho	14.3	10.1	23.9

* 本発明でない合金

表 2 - (1)

No.	組 成	iHc(kOe)	Br(kG)	(BH) _{max} (MGOe)
* 1	Fe-8B-15Nd	11.4	12.3	34.0
2	Fe-8B-14.8Nd-0.1Dy	11.8	12.4	35.0
3	Fe-8B-14.8Nd-0.2Dy	12.0	12.6	36.2
4	Fe-8B-14.8Nd-0.4Dy	12.9	12.7	38.0
5	Fe-8B-14.2Nd-0.8Dy	18.1	12.0	34.2
6	Fe-8B-13.8Nd-1.2Dy	18.0	11.5	31.3
7	Fe-8B-13.5Nd-1.5Dy	18.8	11.7	31.5
8	Fe-8B-12Nd-3Dy	> 20	11.4	30.3
9	Fe-8B-13.5Nd-1.5Ho	13.8	11.85	33.8
10	Fe-8B-13.5Nd-1.5Gd	13.8	11.75	32.1
11	Fe-8B-13.5Nd-1.5Tb	18.3	11.3	33.2
12	Fe-8B-13.5Nd-1.5Er	14.8	11.5	31.0
13	Fe-8B-13.5Nd-1.5Yb	13.1	12.3	35.0
14	Fe-8B-6Nd-7Pr-1.5Dy	13.3	11.2	25.2
15	Fe-10B-13Pr-1.5Dy	17.6	10.9	28.1
16	Fe-10B-10Nd-3Ce-2Dy	11.8	10.2	24.9
17	Fe-10B-11Nd-2La-1Dy-1Gd	14.2	10.7	25.5
* 18	Fe-3.5B-15Nd-9Dy	5.6	9.2	18.5
* 19	Fe-10B-9.5Nd-2Dy	< 5	< 5	< 5
* 20	Fe-10B-30Nd-1.5Dy	13.0	< 5	< 5
* 21	Fe-30B-15Nd-2Dy	12.2	< 5	< 5

表 3 - (1)

No.	組 成	iHc(kOe)	Br(kG)	(BH) _{max} (MGOe)
1	Fe-8B-13.5Nd-1.5Dy	18.6	11.7	31.6
2	Fe-8B-13.5Nd-1.5Dy-1Ti	17.2	11.8	32.1
3	Fe-8B-13.5Nd-1.5Dy-1Zr	13.9	11.6	31.8
4	Fe-8B-13.5Nd-1.5Dy-1Hf	13.0	11.9	30.0
5	Fe-8B-13.5Nd-1.5Dy-1Cr	17.8	11.2	28.5
6	Fe-8B-13.5Nd-1.5Dy-1Mn	17.6	11.1	28.6
7	Fe-8B-13.5Nd-1.5Dy-1Ni	12.4	11.9	30.0
8	Fe-8B-13.5Nd-1.5Dy-1Ta	18.8	11.6	31.4
9	Fe-8B-13.5Nd-1.5Dy-1Co	15.8	11.3	29.7
10	Fe-8B-13.5Nd-1.5Dy-1Sn	12.6	10.7	28.7
11	Fe-8B-13.5Nd-1.5Dy-1Sb	17.3	9.6	21.5
12	Fe-8B-13.5Nd-1.5Dy-1Bi	12.2	11.9	31.2
13	Fe-8B-13.5Nd-1.5Dy-1Mo	17.8	11.5	30.7
14	Fe-8B-13.5Nd-1.5Dy-1Nb	> 20	11.8	32.3
15	Fe-8B-13.5Nd-1.5Dy-1Al	18.4	11.6	31.4
16	Fe-8B-13.5Nd-1.5Dy-1V	18.7	11.5	31.0
17	Fe-8B-13.5Nd-1.5Dy-1W	19.0	11.4	30.8
18	Fe-8B-12.5Nd-1.5Dy-1Nb	17.4	11.9	33.0
19	Fe-7B-13.5Nd-0.4Dy-1Nb	12.8	12.8	38.4
20	Fe-7B-12.5Nd-1.5Dy-1Nb	18.9	12.3	35.4

表 3 - (2)

No.	組 成	iHc(kOe)	Br(kG)	(BH) _{max} (MGOe)
21	Fe-8B-11.5Nd-1.5Dy-1Nb	16.3	12.2	34.8
22	Fe-7B-13.5Nd-1.5Dy-1Al	> 20	11.2	30.2
23	Fe-7B-14.5Nd-1.5Dy-1Nb	> 20	11.3	30.8
24	Fe-7B-13.5Nd-1.5Dy-1V	17.9	11.85	32.4
25	Fe-8B-13.5Nd-1.5Dy-1W	13.8	11.45	31.4
26	Fe-7B-16.2Nd-0.8Dy-1Nb	17.2	11.0	28.6
27	Fe-8B-13.5Nd-1.5Dy-1Si**	13.6	11.5	30.8
28	Fe-8B-13.5Nd-1.5Dy-1S**	14.0	12.1	34.2
* 29	Fe-8B-15Nd-1Al	11.8	11.7	31.2
* 30	Fe-8B-15Nd-1Nb	12.2	11.9	32.7
* 31	Fe-8B-15Nd-1Mo	12.0	11.9	33.8

注: ** はB以外の元素

表 4

	室 温 (22°C)		100 °C	
	I _{Hc} (kOe)	(BH) _{max} (MGOe)	I _{Hc} (kOe)	(BH) _{max} (MGOe)
RCo(2-17型) 磁石	8.2	29.3	5.2	26.4
Fe-8B-16Ni	11.4	34.0	5.6	26.8
Fe-8B-13.5Nd-1.5Dy	18.6	31.5	8.8	27.0

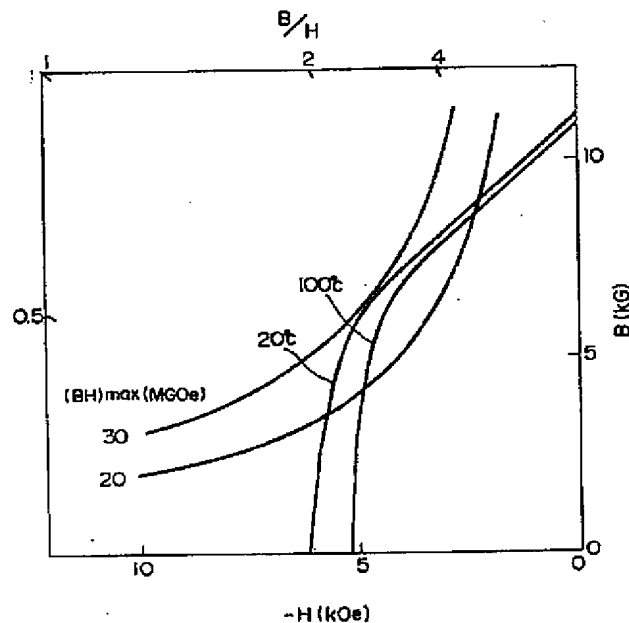
4. 図面の簡単な説明

第1図は、R-Co磁石のB-H 減磁曲線(20 °C、100 °C)をパーミアンス係数B/Hと共に示すグラフ、第2図は、本発明の一実施例においてDyでNdを置換した場合のI_{Hc}(kOe)及び(BH)_{max}(MGOe)の変化を示すグラフ(横軸 logスケール、xはDyの原子%)、第3図は、本発明磁石の減磁曲線を示すグラフ、第4図は、本発明磁石のB-H 減磁曲線(20 °C、100 °C)をパーミアンス係数B/Hと共に示すグラフ、第5図は、本発明磁石とSm₂Co₁₇型磁石を大気中 100 °C × 1 hr 暴露後、室温に戻した時の減磁率を示すグラフ(横軸パーミアンス係数B/H、log スケール)、を夫々示す。

出願人 住友特殊金属株式会社
代理人 弁理士 加藤 朝 道

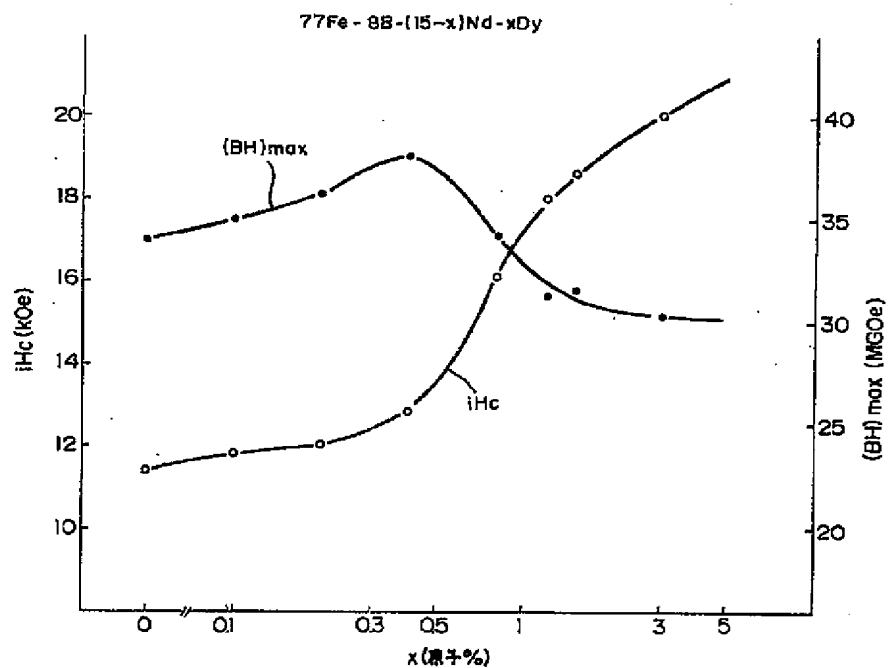
図面の浄書(内容に変更なし)

第1図



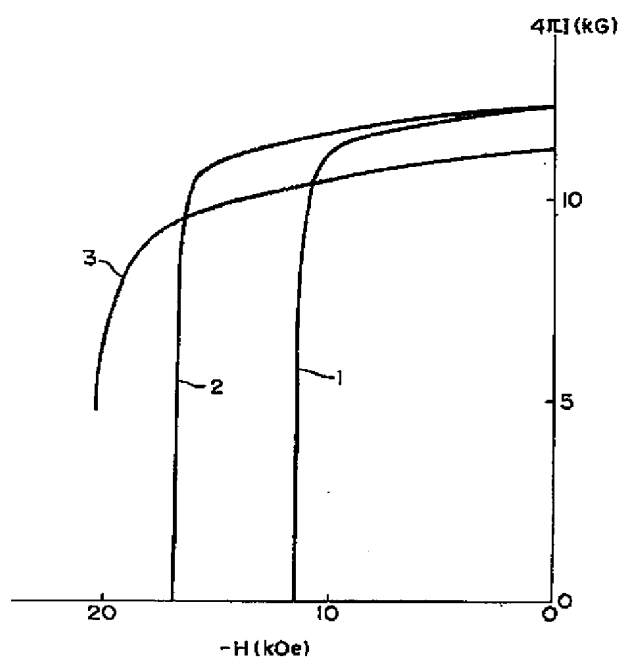
R-Co磁石B-H減磁曲線(20t, 100t)

第2図

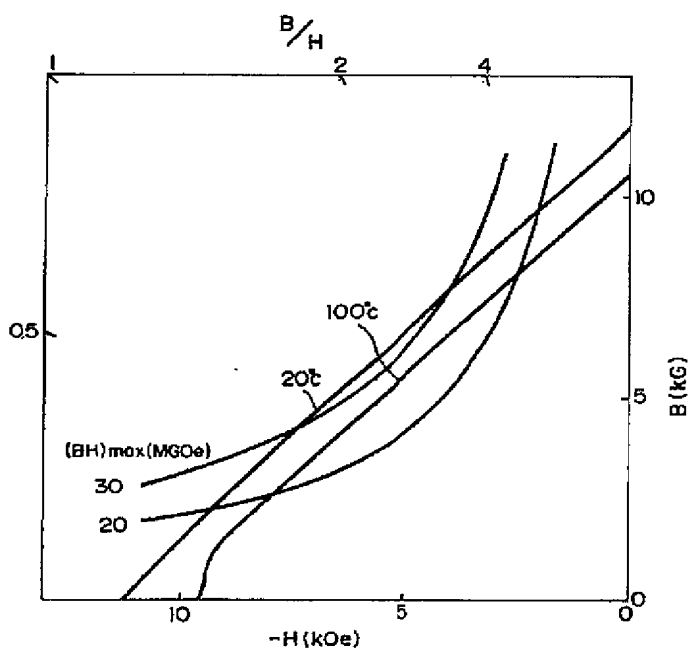


第3図

1. Fe-8B-15Nd (表2, No.1)
2. Fe-7B-12.5Nd-1.5Dy-1Nb (表3, No.20)
3. Fe-8B-12Nd-3Dy (表2, No.8)

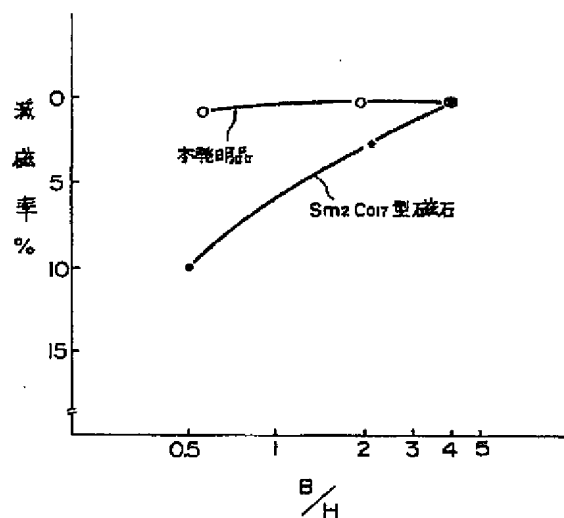


第4図



Fe-8B-13.5Nd-1.5Dy 合金の
B-H 磁化曲線 (20°C, 100°C)

第 5 図



100°C×1hr大気中暴露後、室温に戻した時の減磁率

第1頁の続き

②発明者

戸川

雅夫

大阪府三島郡島本町江川2丁目15-17 住友特殊金属株式会社山崎製作所内

手続補正書 (自発)

手続補正書 (自発)

昭和58年9月20日

特許庁長官 若杉和夫 殿

1 事件の表示

昭和58年特許願第140590号

(昭和58年8月2日出願)

2 発明の名称

永久磁石

3 補正をする者

事件との関係 出願人

氏名 住友特殊金属株式会社

4 代理人

住所 〒105 東京都港区西新橋1丁目12番6号

氏名 富士フロンティアビル4階電話(03)508-0295

(8081) 弁護士 加藤 朝道

5 補正により増加する発明の数 なし

6 補正の対象

図面

7 補正の内容

図面の浄書 (内容に変更なし)

昭和58年2月28日

特許庁長官 若杉和夫 殿

1 事件の表示

昭和58年特許願第140590号

(昭和58年8月2日出願)

2 発明の名称

永久磁石

3 補正をする者

事件との関係 出願人

氏名 住友特殊金属株式会社

4 代理人

〒105 東京都港区西新橋1丁目12番6号

住所 富士フロンティアビル4階電話(03)508-0295

氏名 (8081) 弁護士 加藤 朝道

5 補正命令の日付 自発

6 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

7 補正の内容

別紙の通り

1. 明細書の発明の詳細な説明の欄を次の通り補正する。

(1) 第5頁第13行目に

「 $(Fe_{0.82}B_{0.18})_{0.9}Tb_{0.08}La_{0.08}$ 」とあるを

「 $(Fe_{0.82}B_{0.18})_{0.9}Tb_{0.05}La_{0.05}$ 」と補正する。

(2) 第8頁第8～9行目に「輕希土類元素」と

あるを「輕希土類元素」と補正する。

(3) 第14頁第20行目に「Ce」とあるを

「Ce」に補正する。

(4) 第20頁第19行目末尾に次文を加する。

「なお一部のM(Sb, Sn等)を除き、Mの添加量は凡そ3%以内が好ましくAは0.1～3% (特に0.2～2%) が好ましい。」

以上

手続補正書 (自発)

昭和59年11月2日

特許庁長官 志賀 学 殿

1 事件の表示 昭和58年特許願第140590号

(昭和58年8月2日出願)

2 発明の名称 永久磁石

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

氏名 住友特殊金属株式会社

4 代理人

住所 〒105 東京都港区西新橋1丁目12番6号

氏名 富士フロンティアビル4階電話(03)508-0295

(8081) 弁護士 加藤 朝道

5 補正命令の日付 自発

6 補正により増加する発明の数 なし

7 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

8 補正の内容 別紙の通り

方式

西村

I. 明細書の「発明の詳細な説明」の欄を次の通り補正する。

(1) 明細書第8頁第12行、「36」を「40」に補正する。

(2) 同第14頁第13～14行、「38.4 MGOe (後述表3, No. 19)」を「43.2 MGOe (後述表2, No. 22)」に補正する。

(3) 同第15頁、第5行末尾に次文を挿入する。

「(但しSmは高価であり、iHcを降下させるのでできるだけ少ない方が好ましく、Laは不純物として希土類金属中によく含まれるがやはり少ない方が好ましい。)」

(4) 同第24頁、表2-(1)を添付の表2-(1)と差替える。

(5) 同第24頁と第25頁の間に第24-1頁として下記表2-(2)を加入する。

表 2-(2)

No.	組 成	iHc(kOe)	Br(kG)	(BH) _{max} (MGOe)
22	Fe-7B-14.25Nd-0.25Dy	11.4	13.4	43.2
23	Fe-7B-14Nd-0.5Dy	13.2	13.1	41.4
24	Fe-7B-13.75Nd-0.25Dy	12.4	13.2	41.8
25	Fe-7B-13.5Nd-0.5Dy	12.0	13.3	42.0
26	Fe-7B-0.5Ce-13.5Nd-0.5Dy	11.8	13.1	41.1
27	Fe-7B-1Pr-13.5Nd-0.25Dy	11.8	13.2	40.8

表 2-(1)

No.	組 成	iHc(kOe)	Br(kG)	(BH) _{max} (MGOe)
*1	Fe-8B-15Nd	11.4	12.3	34.0
2	Fe-8B-14.8Nd-0.1Dy	11.8	12.4	35.0
3	Fe-8B-14.8Nd-0.2Dy	12.0	12.6	36.2
4	Fe-8B-14.8Nd-0.4Dy	12.8	12.7	38.0
5	Fe-8B-14.2Nd-0.8Dy	18.1	12.0	34.2
6	Fe-8B-13.8Nd-1.2Dy	18.0	11.5	31.3
7	Fe-8B-13.5Nd-1.5Dy	18.8	11.7	31.5
8	Fe-8B-12Nd-3Dy	> 20	11.4	30.3
9	Fe-8B-13.5Nd-1.5Ho	13.8	11.85	33.8
10	Fe-8B-13.5Nd-1.5Gd	13.8	11.75	32.1
11	Fe-8B-13.5Nd-1.5Tb	18.3	11.3	33.2
12	Fe-8B-13.5Nd-1.5Er	12.8	11.5	31.0
13	Fe-8B-13.5Nd-1.5Yb	13.1	12.3	35.0
14	Fe-8B-8Nd-7Pr-1.5Dy	16.3	11.2	25.2
15	Fe-10B-13Pr-1.5Dy	17.8	10.9	28.1
16	Fe-10B-10Nd-3Ce-2Dy	11.8	10.2	24.3
17	Fe-10B-11Nd-2La-1Dy-1Gd	12.2	10.7	25.5
*18	Fe-3.5B-16Nd-3Dy	5.8	9.2	18.5
*19	Fe-10B-8.5Nd-2Dy	< 5	< 5	< 5
*20	Fe-10B-30Nd-1.5Dy	13.0	< 5	< 5
*21	Fe-30B-15Nd-2Dy	12.2	< 5	< 5

平成 3. 2. 08 発行

手続補正書

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

平 3. 2. 8発行

平成2年8月2日

昭和 58 年特許願第 140590 号(特開昭
60-32306 号, 昭和 60 年 2 月 19 日
発行 公開特許公報 60-324 号掲載)につ
いては特許法第17条の2の規定による補正があっ
たので下記のとおり掲載する。 7 (2)

特許庁長官 植松 敏 殿

1 事件の表示

昭和58年特許願第140590号

(昭和58年8月2日出願)

2 発明の名称

永久磁石

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称

住友特殊金属株式会社

4 代理人

住所 〒105 東京都港区西新橋1丁目12番8号

西新橋中ビル5階

電話(03)508-0295

氏名 (8081)弁理士 加藤 朝 道

5 補正により増加する発明の数

なし

6 補正の対象

明細書全文

7 補正の内容

別紙の通り

Int. Cl. 5	識別 記号	庁内整理番号
H01F 1/053 C22C 38/00	303	D-7047-4K H-7303-5E H01F 1/04

明 細 書 (全文訂正)

1. 発明の名称

永久磁石

2. 特許請求の範囲

(1) 下記 R_1 と下記 R_2 の和を R (希土類元素) としたとき、原子百分比で R_1 0.05~5%, R_2 12.5~20%, B_4 4~20%, 残部 Fe から成る磁気異方性焼結永久磁石;

但し、 R_1 は、 Dy , Tb , Gd , Ho , Er , Tm , Yb の内一種以上、 R_2 は Nd と Pr の一種以上、又は Nd と Pr の合計が80%以上で残りが R_1 以外の Y を包含する希土類元素の少なくとも一種。

(2) 下記 R_1 と下記 R_2 の和を R (希土類元素) としたとき、原子百分比で R_1 0.05~5%, R_2 12.5~20%, B_4 4~20%, 下記の所定%以下の添加元素 M の一種以上(但し、 M として二種以上の前記添加元素を含む場合は、 M 含量は当該添加元素のうち最大値を有するものの原子百分比以下)、及び残部 Fe から成る磁気異方性焼結永久磁

石;

但し、 R_1 は、 Dy , Tb , Gd , Ho , Er , Tm , Yb の内一種以上、 R_2 は Nd と Pr の一種以上、又は Nd と Pr の合計が80%以上で残りが R_1 以外の Y を包含する希土類元素の少なくとも一種であり、添加元素 M は下記の通り:

Ti	3 %	Zr	3.3 %
Hf	3.3 %	Cr	4.5 %
Mn	5 %	Ni	8 %
Ta	7 %	Ge	3.5 %
Sn	1.5 %	Sb	1 %
Bi	5 %	Mo	5.2 %
Nb	9 %	Al	5 %
V	5.5 %	W	5 %

3. 発明の詳細な説明

本発明は高価で資源希少なコバルトを全く使用しない、希土類・鉄系高性能永久磁石材料に関する。

永久磁石材料は一般家庭の各種電気製品から、自動車や通信器部品、大型コンピュータの周辺部

来機まで、幅広い分野で使われるきわめて重要な磁気・電子材料の一つである。近年の電気、電子機器の高性能化・小型化の要求にともない、永久磁石材料もまた性能化が求められている。

現在の代表的な永久磁石材料はアルニコ、ハードフェライト、および希土類コバルト磁石である。最近のコバルトの原料事情の不安定化にともない、コバルトを20～30重量%含むアルニコ磁石の需要は減り、鉄の酸化物を主成分とする安価なハードフェライトが磁石材料の主流を占めるようになった。一方希土類コバルト磁石は最大エネルギー積20MG0e以上を有する高性能磁石であるが、コバルト50～85重量%も含むうえ、希土類鉱石中にあまり含まれていないSmを使用するため大変高価である。しかし、他の磁石に比べて、磁気特性が格段に高いため、主として小型で、付加価値の高い磁気回路に多く使われるようになった。

希土類コバルト磁石のような高性能磁石がもっと広い分野で安価に、かつ多量に使われるようになるためには高価なコバルトを含まず、かつ希土

類金属として鉱石中に多量に含まれているネオジムやプラセオジウムのような軽希土類を中心成分とすることが必要である。

このような希土類コバルト磁石に代る永久磁石材料の試みは、まず希土類・鉄二元系化合物についてなされた。

希土類・鉄系化合物は希土類コバルト系化合物と比べて存在する化合物の種類が少なく、また一般的にキュリー点も低い。そのため、希土類コバルト化合物の磁石化に用いられている跡道法や粉末冶金的手法では、希土類鉄系化合物においては、従来いかなる方法も成功していない。

クラーク(A. E. Clark)はスパックしたアモルファス $TbFe_2$ が42°Kで30kOeの高い保磁力(H_c)を有することを見い出し、300～350℃で熱処理することによって、室温で $H_c = 3.4 \times 10^4$ 、最大エネルギー積 $((BH)_{max}) = 7 \text{ MG0e}$ を示すことを見い出した(Appl. Phys. Lett. 23(11), 1973, 842-845)。

クロート(J. J. Croat)等はNd, Prの軽希土類

元素を用いたNdFe及びPrFeの超急冷リボンが $H_c = 7.5 \text{ kOe}$ を示すことを報告している。しかし、Brは5 kG以下で $(BH)_{max}$ は3～4 MG0eを示すにすぎない(Appl. Phys. Lett. 37, 1980, 1098, J. Appl. Phys. 53, (3) 1982, 2402～2406)

このように、予め作成したアモルファスを熱処理する方法と超急冷法の二つが、希土類・鉄系磁石を得る最も有望な手段として知られていた。

しかし、これらの方法で得られる材料はいずれも薄膜又は薄帯であり、スピーカやモータなどの一般の磁気回路に用いられる磁石材料ではない。

さらに、クーン(N. C. Koon)等はLaを加えることによって重希土類元素を含有したFeB系合金の超急冷リボンを得て、 $(Fe_{0.82} B_{0.18})_{0.9} Tb_{0.08} La_{0.08}$ の組成のリボンを熱処理することにより、 $H_c = 9 \text{ kOe}$ に達することを見い出した(Br-5 kG, Appl. Phys. Lett. 39(10), 1981, 840-842)。

カバコフ(L. Kabacoff)等はFeB系合金でアモルファス化が容易になることに注目し、 $(Fe_{0.8}$

$B_{0.2})_{1-x} Pr_x$ ($x = 0 \sim 0.3$ 原子比)の組成の超急冷リボンを作成したが、室温での H_c は数0eのレベルのものしか得られなかった(J. Appl. Phys. 53(3) 1982, 2255～2257)。

これらのスパッタリングによるアモルファス薄膜及び超急冷リボンから得られる磁石は、薄く、寸法的な制約を受け、それ自体として一般の磁気回路に使用可能な実用永久磁石ではない。即ち、従来のフェライトや希土類コバルト磁石のような任意の形状・寸法を有するバルク永久磁石体を得ることができない。また、スパック薄膜及び超急冷リボンはいずれも本質上等方性であり、室温での磁気特性は低く、これらから高性能の磁気異方性永久磁石を得ることは、事実上不可能である。

最近、永久磁石はますます過酷な環境—たとえば、磁石の薄型化にともなう強い反磁界、コイルや他の磁石によって加えられる強い逆磁界、これらに加えて機器の高速化、高負荷化により高温度の環境—にさらされることが多くなり、多くの用途において、特性安定化のために、一層の高保磁

力化が必要とされる。(一般に永久磁石の I_H は温度上昇にともない低下する。そのため室温における I_H が小さければ、永久磁石が高温に露されると減磁が起こる。しかし、室温における I_H が十分高ければ実質的にこのような減磁は起こらない。)

フェライトや希土類コバルト磁石では、高保磁力化を図るため、添加元素や異なる組成系を利用しているが、その場合一般に飽和磁化が低下し、 $(BH)_{max}$ も低い。

本発明はかかる従来法の欠点を解消した新規な永久磁石ないし磁性材料を提供することを基本的目的とする。

かかる観点より、本発明者等は先に $R-Fe$ 二元系をベースとして、キュリー点が高く、且つ室温付近で安定な化合物磁石を作ることを目標とし、多数の系を探った結果、特に $FeB R$ 系化合物及び $FeB R M$ 系化合物が磁石化に最適であることを見出した(特願昭57-145072, 特願昭57-200204)。

94879)。

本発明はさらに、前述の $FeB R$ 及び $FeB R M$ 系磁石において得られる同等又はそれ以上の最大エネルギー積 $(BH)_{max}$ を保有したまま I_H を向上せしめることを具体的目的とする。

本発明によれば、 R として Nd や Pr などの軽希土類を中心とした $FeB R$ 及び $FeB R M$ 系磁石に、 R の一部として重希土類を中心とした R_1 として $Dy, Tb, Gd, Ho, Er, Tm, Yb$ の少なくとも一種を含有することによって、 $FeB R$ 系、 $FeB R M$ 系において高い $(BH)_{max}$ を保有したまま I_H を飛躍的に向上せしめた。

即ち、本発明による永久磁石は次の通りである。

$FeB R$ 系において、下記希土類元素 R_1 と軽希土類元素 R_2 の和を R としたとき、原子百分比で $R_1: 0.05 \sim 5\%$, $R_2: 12.5 \sim 20\%$, $B: 4 \sim 20\%$, 残部 Fe より成る磁気異方性焼結永久磁石;

但し、 R_1 は $Dy, Tb, Gd, Ho, Er, Tm, Yb$ の内一種以上、 R_2 は Nd と Pr の一種以上、又は Nd と Pr

ここで R とは Y を包含する希土類元素の内、少なくとも一種以上を示し、特に Nd, Pr の軽希土類元素が望ましい。 B はホウ素を示す。 M は $Ti, Zr, Hf, Cr, Mn, Ni, Ta, Ge, Sn, Sb, Bi, Mo, Nb, Al, V, W$ の内から選ばれた一種以上を示す。

この $FeB R$ 系磁石は実用に十分な $300^\circ C$ 以上のキュリー点を有し、且つ、 $R-Fe$ 二元系では従来成功していなかったフェライトや希土類コバルトと同じ粉末冶金的手法によって得られる。

また R として Nd や Pr などの資源的に豊富な軽希土類元素を中心組成とし、高価な Co や Se を必ずしも含有せず、従来の希土類コバルト磁石の最高特性 $(BH)_{max} = 31 MGOe$ をも大幅に越える $(BH)_{max} 40 MGOe$ 以上もの特性を有する。

さらに、本発明者らはこれら $FeB R$ 系、 $FeB R M$ 系化合物磁石が従来のアモルファス薄膜や超急冷リボンとはまったく異なる結晶性の X 線回折パターンを示し、新規な正方晶系結晶構造を主相として有することを見出した(特願昭58-

の合計が80%以上で、残りが R_1 以外の Y を包含する希土類元素の少くとも一種。

$FeB R M$ 系において下記 R_1 と R_2 の和を R としたとき、原子百分比で $R_1: 0.05 \sim 5\%$, $R_2: 12.5 \sim 20\%$, $B: 4 \sim 20\%$, 下記の所定%以下の添加元素 M の一種以上(但し、 M として二種以上の前記添加元素を含む場合は、 M 含量は当該添加元素のうち最大値を有するものの原子百分比以下)、及び残部 Fe より成る磁気異方性焼結磁石;

但し、 R_1 は、 $Dy, Tb, Gd, Ho, Er, Tm, Yb$ の内一種以上、 R_2 は Nd と Pr の一種以上、又は Nd と Pr の合計が80%以上で、残りが R_1 以外の Y を包含する希土類元素の少くとも一種であり、添加元素 M は下記の通り:

Ti	3 %	Zr	3.3 %
Hf	3.3 %	Cr	4.5 %
Mn	5 %	Ni	6 %
Ta	7 %	Ge	3.5 %
Sn	1.5 %	Sb	1 %
Bi	5 %	Mo	5.2 %

Nb	9 %	Al	5 %
V	5.5 %	W	5 %

また、最終製品中には下記の数値以下の代表的な不純物が含有されてもよい：

Cu	2 %	C	2 %
P	2 %	Ca	4 %
Mg	4 %	O	2 %
Si	5 %	S	2 %

不純物の合計は 5 % 以下とする。

これらの不純物は原料または製造工程中に混入することが予想されるが、上記限界値以上になると特性が低下する。これらの内、Si はキュリー点を上げ、また耐食性を向上させる効果を有するが、5 % を越えると I_H が低下する。Ca、Mg は R 原料中に多く含まれることがあり、また I_H を増す効果も有するが、製品の耐食性を低下させるため多量に含有するのは望ましくない。

上記組成による永久磁石は、最大エネルギー積 $(BH)_{max}$ 20MG0e 以上を有したまま、保磁力 I_H 10k0e 以上を有する高性能磁石が得られる。

以上のことから、本発明者等は FeB R 成分系を中心に更に詳しい検討を行った結果、希土類元素中の Dy、Tb、Gd、Ho、Er、Tm、Yb の一種以上と、Nd や Pr などの軽希土類元素等を組合せることによって、従来 FeB R 系磁石では得られなかった高い保磁力を得ることができた。

更に、本発明による成分系では、 I_H の増大のみならず、減磁曲線の角形性の改善、即ち $(BH)_{max}$ の一層増大の効果をも具備することが判った。

なお本発明者等は FeB R 系磁石の I_H を増大させるために様々の検討を行った結果、以下の方法が有効であることを既に知った。即ち、

- (1) R 又は B の含有量を多くする。
- (2) 添加元素 M を加える。(FeB R M 系磁石)

しかしながら、R 又は B の含有量を増加する方法は、各々 I_H を増大するが、含有量が多くなるにつれて Br が低下し、その結果 $(BH)_{max}$ の値も低くなる。

また、添加元素 M も I_H 増大の効果を有する

以下に本発明をさらに詳述する。

FeB R 系磁石は前述の通り高い $(BH)_{max}$ を有するが、 I_H は従来の高性能磁石の代表である $Sm_2 Co_{17}$ 型磁石と同等程度 (5 ~ 10k0e) であった。

これは強い減磁界を受けたり、温度が上昇することによって減磁されやすいこと、即ち安定性が良くないことを示している。磁石の I_H は一般に温度上昇と共に低下する。例えば前述の 30MG0e 級の $Sm_2 Co_{17}$ 型磁石や FeB R 系磁石では 100℃ ではおよそ 5 k0e 程度の値しか保有しない。(表 4)

電算機用磁気ディスクアクチュエータや自動車用モータ等では強い減磁界や温度上昇があるため、このような I_H では使用できない。高温においても尚一層の安定性を得るためには室温付近での I_H の値をもっと大きくする必要がある。

また、室温付近においても、磁石の時間経過による劣化(経時変化)や衝撃や接触などの物理的な攪乱に対しても一般的に I_H が高い方が安定であることがよく知られている。

が、添加量の増大につれて $(BH)_{max}$ が低下し飛躍的な改善効果には繋がらない。

本発明の永久磁石においては、重希土類元素 R_1 の含有と、 R_2 として Nd、Pr を主体とすることと、さらに R_1 、B の所定範囲内の組成とに基づき、特に、時効処理を施した場合の I_H の増大が顕著である。即ち、上記特定の組成の合金からなる磁気異方性焼結体に時効処理を施すと、Br の値を損ねることなく I_H を増大させ、さらに減磁曲線の角形性改善の効果もあり、 $(BH)_{max}$ は同等かまたはそれ以上となり、その効果は顕著である。なお、 R_1 、B の範囲と、(Nd + Pr) の量を規定することにより、時効処理前においても I_H 約 10k0e 以上が達成され、 R_1 内における R_1 の所定の含有により時効処理の効果がさらに著しく付加される。

即ち、本発明によれば $(BH)_{max}$ 20MG0e 以上を保有したまま、 I_H 10k0e 以上で示される十分な安定性を兼ね備え、従来の高性能磁石よりも広範な用途に適用し得る高性能磁石を提供する。

(BH)_{max} , H_c の最大値は各々43.2kG0e(後述表2, No.22), 20k0e以上(表2, No.8, 表3, No.14, 22, 23)を示した。(ここで, H_c 20 k0e以上とは, 通常の電磁石タイプの減磁特性試験器では, 測定できなかったためである。)

本発明の永久磁石に用いるRは, R_1 と R_2 の和より成るが, RとしてYを包含し, Nd, Pr, La, Ce, Tb, Dy, Ho, Er, Eu, Sm, Gd, Pm, Tm, Yb, Luの希土類元素である。そのうち R_1 は, Dy, Tb, Gd, Ho, Er, Tm, Ybの七種のうち少なくとも一種を用い, R_2 は上記七種以外の希土類元素を示し, 特に軽希土類の内NdとPrの合計を80%以上包含するものを用いる。(但しSmは高価であり, H_c を降下させるのでできるだけ少ない方が好ましく, Laは不純物として希土類金属中によく含まれるがやはり少ない方が好ましい。)

これらRは純希土類元素でなくともよく, 工業上入手可能な範囲で製造上不可避な不純物(他の希土類元素Ca, Mg, Fe, Ti, C, O等)を含有するもので差支えない。

R_1 の量は上述Rに置換することによって捉えられる。 R_1 量は表2, No.2に示すように僅か0.1%の置換でも H_c が増加しており, さらに減磁曲線の角形性も改善され(BH)_{max}が増加していることが判る。 R_1 量の下限値は H_c 増加の効果と(BH)_{max}増大の効果とを考慮して0.05%以上とする(第2図参照)。 R_1 量が増加するにつれて, H_c は上昇していき(表2, No.2~8), (BH)_{max}は0.4%をピークとしてわずかながら減少するが, 例えば3%の置換でも(BH)_{max}は30kG0e以上を示している(第2図参照)。

安定性が特に要求される用途には H_c が高いほど, すなわち R_1 多く含有する方が有利であるが, しかし R_1 を構成する元素は希土類鉱石中にもわずかしかな含まれておらず, 大変高価である。従ってその上限は5%とする。B量は, 4%以下になると H_c が10 k0e以下になる。またB量の増加もR量の増加と同じく H_c を増加させるが, Brが低下していく。(BH)_{max} 20kG0e以上であるためにはB 20%以下が必要である。

B(ホウ素)としては, 純ボロン又はフェロボロンを用いることができ, 不純物としてAl, Si, C等を含むものも用いることができる。

本発明の永久磁石は, 既述のRを R_1 と R_2 の合計として原子百分比で R_1 0.05~5%, R_2 12.5~20%, B 4~20%, 残部Feの組成において保磁力 H_c 約10k0e以上, 残留磁束密度Br 9 kG以上, 最大エネルギー積(BH)_{max} 20kG0e以上の高保磁力・高エネルギー積を示す。

R_1 0.2~3%, R_2 13~19%, B 5~11%, 残部Feの組成は最大エネルギー積(BH)_{max} 30kG0e以上を示し, 好ましい範囲である。

また, R_1 としてはDy, Tbが特に望ましい。

Rの量を12.5%以上としたのは, Rがこの量よりも少なくなると本系合金化合物中にFeが析出して保磁力が急激に低下するためである。Rの上限を20%としたのは, 20%以上でも保磁力は10 k0e以上の大きい値を示すがBrが低下して(BH)_{max} 20kG0e以上に必要なBrが得られなくなるからである。

添加元素Mは H_c を増し, 減磁曲線の角形性を増す効果があるが, 一方その添加量が増すに従い, Brが低下していくため, (BH)_{max} 20kG0e以上を有するにはBr 9 kG以上が必要であり, 添加量の各々の上限は先述の値以下と定められる。2種以上のMを添加する場合のM合計の上限は, 実際に添加された当該M元素の各上限値のうち最大値を有するものの値以下となる。例えばTi, Ni, Nbを添加した場合には, Nbの9%以下となる。Mとしては, V, Nb, Ta, Mo, W, Cr, Alが好ましい。

本発明の永久磁石は焼結体として得られ, その平均結晶粒径は, FeB R系において1~80 μ m, FeB R M系において1~90 μ mの範囲にあることが重要である。焼結は900~1200℃の温度で行うことができる。時効処理は焼結後350℃以上当該焼結温度以下, 好ましくは450~800℃で行うことができる。焼結に供する合金粉末は0.3~80 μ m(好ましくは1~40 μ m, 特に好ましくは2~20 μ m)の平均粒度のものが適当である。これらの焼結条件等については, すでに同一出願人の出願に

係る特願昭 58- 88372号, 58- 90038号に開示されている。

以下本発明の態様及び効果について実施例に従って説明する。試料はつぎの工程によって作成した。

(1)合金を高周波溶解し、水冷銅鑄型に鑄造、出発原料はFeとして純度99.9%の電解鉄、Bとしてフェロボロン合金(19.38%B, 5.32%Al, 0.74%Si, 0.03%C, 残部Fe)、Rとして純度99.7%以上(不純物は主として他の希土類金属)を使用。

(2)粉碎 スタンプミルにより35メッシュスルーまでに粗粉碎し、次いでボールミルにより3時間微粉碎(3~10 μ m)。

(3)磁界(10kOe)中配向・成形(1.5t/cm²にて加圧)。

(4)焼結 1000~1200℃ 1時間Ar中、焼結後放冷。

得られた試料を加工研磨後、電磁石型の磁石特性試験によって磁石特性を調べた。

実施例 1.

大に伴い 1Hcへの効果を増す。Gd(No 10), Ho(No 9), Tb(No 11), Er(No 12), Yb(No 13)等も同様の効果を有するが、Dy, TbはHc増大に効果が特に顕著である。R₁の内、Dy, Tb以外の元素も10 kOeを十分に超える 1Hcを有し、高い(BH)_{max}を有する。(BH)_{max} ≥ 30MGOe級で、これほどの高い 1Hcを有する磁石材料はこれまでにない。

第3図に典型的な 1Hcを有する3% Dy(表2, No 8)の減磁曲線を示す。Fe-B-Nd系の例(表2, No 1)に比べて 1Hcが十分高くなっている様子が判る。

第4図には本発明によって得られたFe-8B-13.5Nd-1.5Dy(表2, No 7)の20℃及び100℃のB-H減磁曲線を示す。

第1図の30MGOe級希土類コバルト磁石の減磁曲線と比較すると第4図の本発明合金の場合は第2象限においてB-Hカーブは100℃でもほぼ直線のまま推移している。これは、B-Hカーブがパーミアンス係数(B/H) = 1付近で屈折して

Rとして、Ndと他の希土類元素とを組合せた合金を作り、上記の工程により磁石化した。結果を表1に示す。希土類元素Rの中でも、No 6~9に示すようにGd, Ho, Er, Yb等、1Hc改善に特に顕著な効果を有する元素が存在することが判った。なお、No 1~5は比較例を示す。

実施例 2.

Nd, Prを中心とした軽希土類元素に、実施例1で挙げた希土類の種類及び含有量をもっと広汎に選り、前述の方法で磁石化した。さらに、一層の1Hc増大効果を持たせるため、600~700℃×2時間、Ar中において熱処理を施した。結果を表2に示す。

表2, No 1は希土類としてNdだけを用いた比較例である。No 2~8はDyをNdに置換していった場合を示す。Dy量の増加に伴ない 1Hcは次第に増大してゆくが(BH)_{max}は0.4% Dyのあたりで最高値を示す(第2図参照)。

第2図(横軸logスケール)によれば、Dyは0.05%から効果を示し始め、0.1%, 0.3%と増

いる第1図の希土類コバルト磁石の例に比べて、20℃においても、100℃においても外部からの減磁界等に対してより安定であることを示す。

さらにこの2種類の磁石の安定性を具体的に比較するため、パーミアンス係数(B/H)が0.6, 2, 4付近の試料を作成して、着磁後大気中で100℃1時間の条件で暴露テストを行ない、室温に戻して減磁確率を測定した。結果を第5図に示す。

本発明磁石は従来磁石と比較して十分な安定性を有することが示される。

一般に磁石を高温に暴露してその減磁の様子を見る方法は、室温での安定性(経時変化)の加速テストの一方法としても知られており、この結果より、本発明磁石は室温でも十分な安定性を有していることが予想される。

実施例 3.

添加元素Mとして、純度99%のTi, Mo, Bi, Mn, Sb, Ni, Ta, Sn, Ge, 98%のW, 99.9%のAl, 95%のHf, またVとして81.2%のVを含む

フェロバナジウム、Nbとして67.6%のNbを含むフェロニオブ、Crとして61.9%のCrを含むフェロクロムおよびZrとして75.5%のZrを含むフェロジルコニウムを使用した。

これらを前記と同様の方法で合金化し、さらに500～700℃で時効処理を行なった。結果を表3に示す。

Fe-B-R系に添加元素Mを加えたFe-B-R-M系合金についても、本発明は十分に1Hc増大の効果を持つことが確かめられる（例えば、表3、No.15と29、No.18と30、No.13と31とを比較）。なお一部のM（Sb、Sn等）を除き、Mの添加量は凡そ3%以内が好ましくA2は0.1～3%（特に0.2～2%）が好ましい。

（以下余白）

No.	組 成	1 H c (kOe)	Br (kG)	(BH)max (MGoe)
* 1	Fe-8 B-15Nd	7.3	12.1	32.1
* 2	Fe-8 B-14Nd-2 Y	8.8	11.9	31.8
* 3	Fe-8 B-10.5Nd-4.5Ce	5.7	10.7	22.4
* 4	Fe-8 B-10.5Nd-4.5Pr	8.9	11.4	25.9
* 5	Fe-8 B-14Nd-1 Sm	5.4	12.3	27.0
6	Fe-8 B-10.5Nd-4.5Yb	10.4	11.7	27.4
7	Fe-8 B-10.5Nd-4.5Er	9.8	10.6	25.8
8	Fe-8 B-10.5Nd-4.5Gd	11.4	10.3	25.0
9	Fe-8 B-10.5Nd-4.5Ho	14.3	10.1	23.9

* 本発明でない合金

表 2 - (1)

No.	組 成	1 H c (kOe)	Br (kG)	(BH)max (MGoe)
* 1	Fe-8 B-15Nd	11.4	12.3	34.0
2	Fe-8 B-14.9Nd-0.1Dy	11.8	12.4	35.0
3	Fe-8 B-14.8Nd-0.2Dy	12.0	12.6	36.2
4	Fe-8 B-14.8Nd-0.4Dy	12.8	12.7	38.0
5	Fe-8 B-14.2Nd-0.8Dy	16.1	12.0	34.2
6	Fe-8 B-13.8Nd-1.2Dy	18.0	11.5	31.3
7	Fe-8 B-13.5Nd-1.5Dy	18.8	11.7	31.5
8	Fe-8 B-12Nd-3 Dy	> 20	11.4	30.3
9	Fe-8 B-13.5Nd-1.5Ho	13.8	11.95	33.8
10	Fe-8 B-13.5Nd-1.5Gd	13.8	11.75	32.1
11	Fe-8 B-13.5Nd-1.5Tb	18.3	11.3	33.2
12	Fe-8 B-13.5Nd-1.5Er	12.8	11.5	31.0
13	Fe-8 B-13.5Nd-1.5Yb	13.1	12.3	35.0
14	Fe-6 B-6 Nd-7 Pr-1.5Dy	18.3	11.2	25.2
15	Fe-10 B-13Pr-1.5Dy	17.6	10.9	26.1
16	Fe-10 B-10Nd-3 Ce-2 Dy	11.8	10.2	24.3
17	Fe-10 B-11Nd-2 La-1 Dy-1 Gd	12.2	10.7	25.5
* 18	Fe-3.5 B-15Nd-3 Dy	5.6	9.2	18.5
* 19	Fe-10 B-9.5Nd-2 Dy	< 5	< 5	< 5
* 20	Fe-10 B-30Nd-1.5Dy	13.0	< 5	< 5
* 21	Fe-30 B-15Nd-2 Dy	12.2	< 5	< 5

表 2 - (2)

No.	組 成	1 H c (kOe)	Br (kG)	(BH)max (MGoe)
22	Fe-7 B-14.25 Nd-0.25Dy	11.4	13.4	43.2
23	Fe-7 B-14Nd-0.5Dy	13.2	13.1	41.4
24	Fe-7 B-13.75Nd-0.25Dy	12.4	13.2	41.8
25	Fe-7 B-13.5Nd-0.5Dy	12.0	13.3	42.0
26	Fe-7 B-0.5Ce-13.5Nd-0.5Dy	11.6	13.1	41.1
27	Fe-7 B-1 Pr-13.5Nd-0.25Dy	11.8	13.2	40.8

表 3 - (1)

No.	組 成	1 Hc (kOe)	Br (kG)	(BH)max (MGoe)
1	Fe-8B-13.5Nd-1.5Dy	18.6	11.7	31.8
2	Fe-8B-13.5Nd-1.5Dy-1Ti	17.2	11.8	32.1
3	Fe-8B-13.5Nd-1.5Dy-1Zr	13.9	11.6	31.8
4	Fe-8B-13.5Nd-1.5Dy-1Hf	13.0	11.9	30.0
5	Fe-8B-13.5Nd-1.5Dy-1Cr	17.8	11.2	29.5
6	Fe-8B-13.5Nd-1.5Dy-1Mn	17.6	11.1	28.6
7	Fe-8B-13.5Nd-1.5Dy-1Ni	12.4	11.3	30.0
8	Fe-8B-13.5Nd-1.5Dy-1Ta	18.0	11.6	31.4
9	Fe-8B-13.5Nd-1.5Dy-1Ge	15.6	11.3	29.7
10	Fe-8B-13.5Nd-1.5Dy-1Sn	12.8	10.7	26.7
11	Fe-8B-13.5Nd-1.5Dy-1Sb	17.3	9.8	21.5
12	Fe-8B-13.5Nd-1.5Dy-1Bi	12.8	11.6	31.2
13	Fe-8B-13.5Nd-1.5Dy-1Mo	17.8	11.5	30.7
14	Fe-8B-13.5Nd-1.5Dy-1Nb	> 20	11.8	32.3
15	Fe-8B-13.5Nd-1.5Dy-1Al	19.4	11.9	31.4
16	Fe-8B-13.5Nd-1.5Dy-1V	18.7	11.5	31.0
17	Fe-8B-13.5Nd-1.5Dy-1W	19.0	11.4	30.6
18	Fe-8B-12.5Nd-1.5Dy-1Nb	17.4	11.9	33.0
19	Fe-7B-13.6Nd-0.4Dy-1Nb	12.3	12.8	38.4
20	Fe-7B-12.6Nd-1.5Dy-1Nb	16.9	12.3	35.4

No.	組 成	1 Hc (kOe)	Br (kG)	(BH)max (MGoe)
21	Fe-8B-11.6Nd-1.5Dy-1Nb	16.3	12.2	34.8
22	Fe-7B-13.5Nd-1.5Dy-1Al	> 20	11.2	30.2
23	Fe-7B-14.5Nd-1.5Dy-1Nb	> 20	11.3	30.8
24	Fe-7B-13.5Nd-1.5Dy-1V	17.9	11.65	32.4
25	Fe-8B-13.5Nd-1.5Dy-1W	18.8	11.45	31.4
26	Fe-7B-16.2Nd-0.8Dy-1Nb	17.2	11.0	28.6
27	Fe-8B-13.5Nd-1.5Dy-1Si**	13.6	11.5	30.8
28	Fe-8B-13.5Nd-1.5Dy-1S**	14.0	12.1	34.2
* 29	Fe-8B-15Nd-1Al	11.8	11.7	31.2
* 30	Fe-8B-15Nd-1Nb	12.2	11.9	32.7
* 31	Fe-8B-15Nd-1Mo	12.0	11.9	33.8

注: **は M 以外の元素

表 4

	室 温 (22℃)		100℃	
	1Hc (kOe)	(BH)max (MGoe)	1Hc (kOe)	(BH)max (MGoe)
RCo (2-17型) 磁石	6.2	29.3	5.2	26.4
Fe-8B-15Nd	11.4	34.0	5.6	26.8
Fe-8B-13.5Nd-1.5Dy	18.6	31.5	9.8	27.0

以上、本発明はCoを必須としないFeベースの安価な合金で高残留磁化、高保磁力、高エネルギーを有する磁気異方性焼結体永久磁石を実現したもので、工業的にきわめて高い価値をもつものである。さらに、Rとしては工業上入手し易い希土類元素たるNd、Pr等を主体として用いることができる点で本発明は極めて有用である。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、R-Co磁石のB-H減磁曲線(20℃、100℃)をパーミアンス係数B/Hと共に示すグラフ、第2図は、本発明の一実施例においてDyでNdを置換した場合の1Hc(kOe)及び

(BH)max(MGOe)の変化を示すグラフ(横軸logスケール、xはDyの原子%)、第3図は、本発明磁石の減磁曲線を示すグラフ、第4図は、本発明磁石のB-H減磁曲線(20℃、100℃)をパーミアンス係数B/Hと共に示すグラフ、第5図は、本発明磁石とSm₂Co₁₇型磁石を大気中100℃×1hr暴露後、室温に戻した時の減磁率を示すグラフ(横軸パーミアンス係数B/H、logスケール)、を夫々示す。

出願人 住友特殊金属株式会社
代理人 弁理士 加藤 朝 道